

21925

DA

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 734 363

(21) N° d'enregistrement national :

95 05763

(51) Int Cl^e : G 01 N 30/72, B 01 D 59/44

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.05.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.11.96 Bulletin 96/47.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : PERNOD RICARD SOCIETE ANONYME — FR.

*O¹⁸O¹⁶, in Lösungslösung
oder Temperatur, keine Silikat*

(72) Inventeur(s) : KOZIET JOSEPH et FALOU ELISABETH.

Koziet Falou

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : REGIMBEAU.

(54) METHODE DE MESURE DE LA TENEUR EN ¹⁸O ET/OU ¹⁵N D'UNE SUBSTANCE CHIMIQUE, APPAREILLAGE ET DISPOSITIF DE PYROLYSE.

(57) La présente invention concerne une méthode de mesure de la teneur en ¹⁸O et/ou en ¹⁵N d'une substance chimique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote, caractérisée en ce qu'elle comporte les étapes suivantes:

- a) on effectue la pyrolyse de ladite substance en présence de carbone,
- b) on effectue la séparation des différents gaz de pyrolyse, notamment de CO et/ou N₂, et
- c) on détermine le rapport isotopique entre ¹²C ¹⁸O et ¹²C ¹⁶O et/ou respectivement ¹⁴N ¹⁵N et ¹⁴N ¹⁴N en mesurant les intensités des ions de masse 28 (¹²C ¹⁸O) et 30 (¹²C ¹⁶O) ou 29 (¹⁴N ¹⁵N) et 28 (¹⁴N ¹⁴N) dans un spectromètre de masse dans lequel on a introduit ledit gaz CO et/ou respectivement N₂ de pyrolyse et un gaz CO et/ou respectivement N₂ référence dont on connaît la teneur en ¹⁸O et/ou respectivement ¹⁵N.

FR 2 734 363 - A1



La présente invention concerne une méthode et un appareillage de détermination du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et/ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ dans les produits organiques et minéraux. La présente invention concerne également un dispositif de pyrolyse pour la mise en oeuvre de cette méthode.

5

La détermination du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans une substance organique ou minérale constitue un outil précieux pour retracer la génèse de cette substance. On peut citer les exemples suivants où la détermination du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est utile. Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau indique la température à laquelle la vapeur d'eau s'est condensée et est donc lié au climat (références 1, 2). Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans un carbonate, en particulier fossile, est un indicateur de la température à laquelle ce carbonate a précipité (réf. 3). Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans la cellulose permet de préciser les conditions climatiques qui régnait lors de la biosynthèse par les plantes (réf. 4). Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ permet de détecter la présence de sucre de betterave dans un jus d'orange (réf. 5).

10

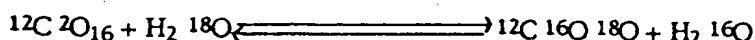
Aucune méthode de mesure universelle de rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ pour ces produits n'a été décrite à ce jour.

20

La technique de spectrométrie de masse isotopique ne permet d'analyser que les gaz et en particulier le CO_2 pour lequel on détermine le rapport des ions de masse 46 ($^{12}\text{C} \ 16\text{O} \ 18\text{O}$) et 44 ($^{12}\text{C} \ 16\text{O}_2$). Ainsi chaque produit analyse doit au préalable être transformé en CO_2 .

25

Pour l'eau, on procède à une réaction d'équilibre isotopique avec le CO_2 (réf. 6) :



30

Pour le carbonate, on procède à une attaque par l'acide phosphorique (références 7, 8) :



Pour les substances organiques on peut procéder de diverses manières : on effectue la réaction d'un produit avec Hg Cl₂ à 360-550°C (référence 9) ou une pyrolyse à haute température (1000-1200°) dans un four en nickel ou en quartz (références 10, 11).

5

Ces diverses réactions conduisent toutes à l'oxyde de carbone CO. Celui-ci peut ensuite être oxydé en CO₂ par I₂O₅ (réf. 12), mais cela introduit un atome d'oxygène exogène de composition isotopique incertaine.

10

Le CO peut aussi être converti en CO₂ dans un arc électrique (réf. 11) selon l'équation :



15

ce qui permet de conserver l'intégralité de la signature isotopique.

Toutefois, toutes ces méthodes sont longues et peu automatisables.

20

Il n'existe pas de système commercialisé ou décrit dans la littérature scientifique pour l'analyse dite en ligne, de l'oxygène 18 dans la matière organique ou inorganique, utilisant l'introduction directe d'oxyde carbone (CO) dans la source du spectromètre de masse isotopique et permettant la détermination de l'oxygène 18 à l'aide du rapport des ions [M30]/[M28] (¹²C¹⁸O⁺/¹²C¹⁶O⁺).

25

Avant la présente invention, toutes les méthodes de détermination de l'oxygène 18 dans la matière organique, en ligne ou avec préparation préalable de l'échantillon avant la mesure au spectromètre de masse isotopique, comprenaient l'étape de transformation de l'oxygène de la matière organique en gaz carbonique (CO₂).

30

Ainsi, J. Stranrock et J.M. Hayes (réf. 12) décrivent une méthode qui correspond à une méthode en ligne utilisant le pentoxyde d'iode (I₂O₅) pour oxyder l'oxyde de carbone (CO) en gaz carbonique (CO₂). Cette

méthode, outre un effet de mémoire non négligeable, présente l'inconvénient d'introduire au cours de l'analyse une part importante d'oxygène exogène provenant du pentoxyde d'iode, qu'il est malaisé de déterminer avec précision.

5

La présente invention fournit une méthode et un appareillage comportant un dispositif de pyrolyse couplé à un spectromètre de masse isotopique qui permettent la mesure en ligne du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et/ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Cette méthode et cet appareillage impliquent une pyrolyse de la substance chimique à analyser en présence de carbone dans un courant d'hélium, la séparation des gaz de combustion H_2 , N_2 , CH_4 et CO sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse et la mesure du rapport isotopique des ions de masses 30 ($^{12}\text{C} \ 18\text{O}$) et 28 ($^{12}\text{C} \ 16\text{O}$) ou respectivement $^{15}\text{N} \ ^{14}\text{N}$ et $^{14}\text{N}_2$ par introduction en continu d'une partie du flux d'hélium dans le spectromètre de masse, ce dernier étant étalonné avec un gaz CO et éventuellement N_2 de référence.

Il était connu que la pyrolyse à haute température en présence de carbone d'une substance comportant de l'oxygène conduit au monoxyde de carbone. Dans les expérimentations on utilise toujours un tube de pyrolyse en quartz (SiO_2) car ce matériau est très étanche à haute température. Toutefois, les parois peuvent alors réagir avec le carbone en donnant du CO de teneur en oxygène 18 variable (réf. 13). Il se produit alors à la surface de la paroi du tube de pyrolyse un échange entre SiO et CO, ce qui conduit à un effet dit de "mémoire" qui introduit un biais dans les expérimentations suivantes.

Afin de pallier cet inconvénient, on utilise selon la présente invention un tube de pyrolyse en graphite, notamment du carbone vitreux ou du carbone nickelé maintenu à l'intérieur d'un four en céramique et balayé par un courant d'hélium.

Selon la présente invention la présence de la colonne chromatographique pour séparer les gaz après pyrolyse est pourtant indispensable en particulier pour séparer les gaz de même masse moléculaire CO et N₂ qui peuvent interférer dans le spectromètre de masse et qui peuvent se former simultanément en particulier lors de la pyrolyse de matière organique contenant de l'azote.

Plus précisément la présente invention a pour objet une méthode de mesure de la teneur en ¹⁸O et/ou en ¹⁵N d'une substance chimique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote, caractérisée en ce qu'elle comporte les étapes suivantes :

- a) on effectue la pyrolyse de ladite substance en présence de carbone,
- b) on effectue la séparation des différents gaz de pyrolyse, notamment de CO et/ou N₂, et
- c) on détermine le rapport isotopique entre ¹²C ¹⁸O et ¹²C ¹⁶O et/ou respectivement ¹⁴N ¹⁵N et ¹⁴N ¹⁴N en mesurant les intensités des ions de masse 28 (¹²C ¹⁶O) et 30 (¹²C ¹⁸O) ou 29 (¹⁴N ¹⁵N) et 28 (¹⁴N ¹⁴N) dans un spectromètre de masse dans lequel on a introduit ledit gaz CO et/ou respectivement N₂ de pyrolyse et un gaz CO et/ou respectivement N₂ de référence dont on connaît la teneur en ¹⁸O et/ou respectivement ¹⁵N.

Pour la détermination de la teneur ¹⁸O à l'étape a) on effectue une pyrolyse dans un tube de pyrolyse en graphite à une température où le gaz CO₂ est transformé en CO.

Dans un mode de réalisation le tube de pyrolyse est en carbone vitrifié et contient de la poudre de carbone et la température de pyrolyse est d'au moins 1200°C, notamment 1300°C en l'absence de catalyseur.

Dans un autre mode de réalisation le tube de pyrolyse est en carbone et contient de la poudre de carbone nickelé et la température de pyrolyse est de 1100°C. Cet abaissement de la température à 1100°C est rendu possible par l'effet catalytique du nickel sur la réaction



Avantageusement on effectue à l'étape a), une pyrolyse dynamique sous flux d'hélium, c'est-à-dire que le dispositif de pyrolyse est parcouru à l'intérieur et à l'extérieur par un courant d'hélium.

5 On utilise avantageusement l'hélium, car celui-ci est ensuite utilisé dans les spectromètres de masse comme gaz vecteur de la substance à analyser car il a la propriété de ne pas capturer les électrons.

10 La présente invention a également pour objet un appareillage utile pour la mise en oeuvre d'une méthode selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un dispositif de pyrolyse dynamique sous flux d'hélium ;
- un dispositif de séparation des gaz de pyrolyse par chromatographie,
- 15 - un spectromètre de masse, et
- un dispositif d'acquisition et de traitement de données des intensités des ions de masse 28, 29 et 30.

20 Enfin la présente invention a également pour objet un dispositif de pyrolyse utile dans l'appareillage selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend un four tubulaire renfermant un tube de pyrolyse en carbone contenant de la poudre de carbone, lequel est entouré par un tube de protection en céramique, et des moyens de circulation d'un courant d'hélium à l'intérieur dudit tube de pyrolyse et entre ledit tube de 25 pyrolyse et ledit tube de protection en céramique.

Cette enveloppe extérieure en céramique et le flux d'hélium entre celle-ci et le tube de pyrolyse sont avantageux en ce qu'ils permettent de pallier la baisse d'étanchéité du tube de pyrolyse en carbone par rapport à 30 un tube en quartz, et d'éviter l'action oxydante de l'oxygène atmosphérique sur le tube de pyrolyse en carbone.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lumière de la description détaillée qui va suivre. Cette 35 description est faite en référence aux Figures 1 à 4.

La Figure 1 représente le schéma d'un dispositif à pyrolyse selon l'invention et la Figure 2 représente le schéma de l'ensemble de l'appareillage de mesure pour la détermination de la teneur en oxygène 18 et/ou en azote 15.

5

La figure 3 représente le chromatogramme des produits de pyrolyse d'un échantillon d'acétanilide.

A : enregistrement du rapport (masse 30) / (masse 28).

B : enregistrement de l'intensité des ions de masse 28.

10

N₂ : pic correspondant à l'azote.

CO : pic correspondant à l'oxyde de carbone.

La figure 4 représente le chromatogramme des produits de pyrolyse d'un échantillon d'eau.

15

A : enregistrement du rapport (masse 30) / (masse 28).

B : enregistrement de l'intensité des ions de masse 28.

CO : pic correspondant à l'oxyde de carbone.

L'appareillage de mesure comprend :

20

- un dispositif de pyrolyse dynamique sous flux d'hélium (1) dans un tube en carbone vitrifié rempli de carbone à 1300°C ou de carbone nickelé à 1100°C protégé à l'extérieur par un manchon en céramique parcouru par un courant d'hélium ;

- un système chromatographique de séparation des gaz de pyrolyse ;

25

- des moyens d'introduction en continu d'une partie du flux élué de la colonne chromatographique dans un spectromètre de masse isotopique équipé d'un triple collecteur pour mesurer en continu l'intensité des ions de masse 28, 29 et 30 ;

- un système d'étalonnage par l'introduction dans le spectromètre de masse d'un gaz CO de référence ou d'un gaz N₂ de référence ;

30

- un système d'acquisition et de traitement des données.

Plus particulièrement l'appareillage utilisé comprend :

5 1. un échantillonneur Carlo Erba de référence AS200LS (non représenté) qui permet de faire tomber dans le four une capsule d'argent hermétiquement close contenant de 1 à 10 mg de la substance à analyser sans introduction d'air dans le système. L'introduction de l'échantillon à partir de l'échantillonneur automatique se fait par le dessus du four (5).

10 L'échantillon est préparé comme suit :

a) 2 à 5 µl d'eau sont introduits à la seringue dans une capsule d'argent ($l = 6,5$ mm ; diamètre interne = 1,5 mm) qu'on scelle par écrasement à la pince.

15 b) 2 à 10 mg de substances solides sont placés dans une capsule d'argent de ($l = 6,5$ mm ; diamètre interne = 4 mm) dont on replie soigneusement les bords sur l'échantillon.

20 Cet appareil de mesure de la teneur en ^{18}O et/ou en ^{15}N est adapté à une substance gazeuse liquide ou solide, organique ou minérale. Pour l'analyse d'échantillon gazeux on remplace l'échantillonneur automatique par une vanne à gaz comprenant une boucle de 0,1 à 5 ml remplie du gaz à analyser.

25 2. Un dispositif de pyrolyse (1) comprend un four tubulaire maintenu à 1300°C (1a) parcouru par un courant d'hélium (alimentation (4a et 4c) et sortie (4b)) avec un débit de 400ml/min.

30 Le four tubulaire (1a) comporte à l'intérieur un tube de pyrolyse en carbone vitreux (2). Le tube de pyrolyse (2) est garni de poudre de carbone (6) dans sa partie inférieure. Il est balayé par un courant d'hélium de 400 ml/mm. On utilise le système de four LECO référence VTF-900. Le tube de pyrolyse (2) renferme dans sa partie supérieure un tube de recentrage de l'échantillon également en carbone (7) placé au dessus d'un creuset en carbone (8). De manière originale on a intercalé entre le tube de pyrolyse (2) et le four tubulaire (1a)

un tube en céramique (3) qui sert d'enveloppe de protection et qui est lui même parcouru par un courant additionnel d'hélium d'un débit de 75 ml/min. alimenté à sa base (4c) remontant à l'extérieur du tube de pyrolyse (2) jusqu'à son ouverture supérieure pour rejoindre le flux d'hélium principal (4a) et ressortir avec celui-ci à l'extrémité inférieure du tube de pyrolyse (4b).

Le tube extérieur en céramique (2) a pour longueur : 310mm, et pour diamètre extérieur 35mm. Le tube de pyrolyse en carbone vitrifié (3) a pour longueur 295mm et pour diamètre intérieur 20mm. Le creuset en carbone (6) a pour longueur 25mm et pour diamètre extérieur 16mm.

3. Une colonne chromatographique de tamis moléculaire (9) - (L : 1,5 m - diamètre : 1/4') maintenu à 25°C permettant la séparation parfaite des gaz de pyrolyse : H₂, N₂, CH₄ et CO.

4. Un diviseur (10) permettant d'introduire de 0,1 à 1% du flux d'hélium et des produits de pyrolyse dans le spectromètre de masse où l'on mesurera en continu les intensités des ions de masse 28 et 30. Le diviseur comporte une sortie (11) pour les effluents en excès.

5. Un spectromètre de masse isotopique (12). Dans la pratique on utilise un appareil FINNIGAN delta S adapté au couplage avec la chromatographie en phase gazeuse. Il comporte un système d'introduction d'un gaz CO et/ou N₂ de référence dont on détermine par ailleurs la teneur en ¹⁸O et ¹⁵N respectivement.

6. Un système informatique d'acquisition et de traitement du signal puis des données (13) permettant d'intégrer le pic de ¹²C ¹⁶O et le pic ¹²C ¹⁸O pendant toute la durée d'élution de l'oxyde de carbone.

I. Efficacité de la conversion en CO

35 Celle-ci a été mesurée en déterminant l'intensité du signal de l'ion 44 du CO₂ résiduel formé lors de la pyrolyse d'une quantité donnée de

sucré de betterave (Tableau 1). L'examen de ces valeurs montre qu'à 1300°C la formation de CO₂ est nulle et que la totalité de l'oxygène est sous forme de CO.

5 Tableau 1 : Formation du CO₂ en fonction de la température lors de la pyrolyse d'une quantité donnée de sucre de betterave (2mg).

10	TEMPERATURE DE PYROLYSE	L ₄₄ CO ₂ Résiduel
	(°C)	mV
	1000	86
	1100	20
	1200	4
	1300	0
15	1400	

Des essais ultérieurs ont permis de montrer qu'on pouvait remplacer la poudre de carbone par du carbone nickelé, ce qui permet 20 d'abaisser la température de 200°C environ.

II. Séparation des gaz de combustion

La figure 3 représente le chromatogramme obtenu par combustion 25 d'acétinilide. Le pic CO est bien séparé de N₂.

La figure 4 indique le chromatogramme obtenu par pyrolyse d'eau. On note sur le même enregistrement l'intensité des ions de masse 28 et le rapport des ions de masse 30 et 28. Ce dernier évolue au cours de l'élution 30 du pic de CO, ce qui oblige à intégrer l'intensité des ions de masse 28 et 30 pendant toute la durée de celle-ci afin de calculer le rapport :

$$R1 = \frac{\Sigma I \text{ des ions de masse 30}}{\Sigma I \text{ des ions de masse 28}}$$

Les deux pics à la fin du chromatogramme correspondent à l'injection de CO de référence dans la source d'ions du spectromètre de masse et on calcule la valeur :

$$5 \quad R_2 = \frac{\sum I \text{ des ions de masse } 30}{\sum I \text{ des ions de masse } 28}$$

10 Les résultats sont exprimés en utilisant la notation δ en ‰ de variation par rapport au standard :

$$15 \quad \delta = \left[\frac{R_1}{R_2} - 1 \right] \times 1000$$

III. Reproductibilité et justesse du système

On utilise 5 substances dont la teneur en ^{18}O est connue :

20 - des eaux SMOW et GISP fournies par l'agence atomique internationale de Vienne et une eau du Laboratoire dont la teneur en ^{18}O a été déterminée par la méthode classique d'échange isotopique avec le CO_2 .

25 - du carbonate NBS 19 et carbonate du Laboratoire dont la teneur en ^{18}O a été déterminée par la méthode classique d'attaque à l'acide phosphorique (Tableau 2).

30 Pour chacun de ces produits on procède à 5 déterminations successives en éliminant la première et ce pendant une période de plusieurs jours.

Entre chaque série d'échantillons, on introduit un échantillon d'héxadécane ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) et on vérifie qu'il ne donne aucune trace de formation de CO.

Tous les résultats sont exprimés en ‰ de variation par rapport à la référence SMOW.

Pratiquement, on détermine la teneur en ^{18}O du gaz de référence CO 5 en analysant par le système de combustion selon l'invention, l'eau SMOW.

Ainsi, on obtient par définition une valeur de $\delta_{^{18}\text{O}} = 0\text{ ‰}$ pour l'eau SMOW.

10 Tableau 2 : Reproductibilité et justesse des résultats obtenus sur des substances de teneurs en oxygène 18 connues.

15	Echantillons	Valeurs mesurées (*)				Moyenne $\pm \sigma$	Valeur théorique (*)
		- 7,9	- 7,6	- 7,7	- 7,4		
	Eau du Laboratoire	- 7,9	- 7,6	- 7,7	- 7,4	- 7,6 \pm 0,2	- 7,5
	GISP	-24,6	-24,6	-25,0	-24,8	-24,5 \pm 0,2	-24,8
	NBS 19	27,0	27,2	27,4	27,6	27,3 \pm 0,2	+28,7
20	Carbonate du Laboratoire	12,1	12,3	12,2	12,2	12,2 \pm 0,1	+11,3

(*) Exprimées en $\delta_{^{18}\text{O}}$ ‰ SMOW

La valeur mesurée correspond à la moyenne de 4 résultats, la 25 première mesure étant systématiquement écartée, sur une série de cinq analyses successives.

On a analysé également du sucre de canne et du sucre de betterave dont on ne dispose pas de la teneur en ^{18}O réelle mais qui permet de 30 vérifier la reproductibilité des résultats (Tableau 3).

Tableau 3 : Reproductibilité des résultats obtenus sur des échantillons de sucres de canne et de betterave.

Echantillons	Valeurs mesurées (*)				Moyenne $\pm \sigma$
Sucre de betterave	30,1	30,0	30,2	30,6	$30,2 \pm 0,3$
Sucre de canne	34,1	33,9	34,3	34,5	$34,2 \pm 0,3$

(*) Exprimées en $\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW

On a vérifié que le système analytique selon la présente invention ne présente pas d'effet de mémoire notable.

15

Tableau 4 : Effet de mémoire sur une série de mesures d'eau GISP effectuées immédiatement après une série de mesures d'eau SMOW.

Essai	Valeurs mesurées (*)
1	-23,3
2	-24,5
3	-24,5
4	-24,9
5	-24,7

25 (*) Exprimées en $\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW

Le tableau 4 indique les 5 valeurs mesurées sur l'eau GISP tout de suite après l'analyse de l'eau SMOW. Pour un écart de l'ordre de 24 ‰ de teneur en ^{18}O , seul le premier résultat donne une valeur par excès d'environ 1 ‰ traduisant un léger effet de mémoire dû à la teneur plus riche en oxygène de l'eau SMOW (0 ‰ par définition).

IV. Reproductivité de la réponse avec le poids de la prise d'échantillon

On a vérifié que la détermination du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ était 35 indépendante de la prise d'essai dans la gamme de poids testée (de 3 à 14 mg).

Tableau 5 : Reproductibilité de la mesure pour un sucre de canne avec des poids de l'échantillon variables.

	Poids (mg)	Valeurs mesurées (*)
5	3	33,6
	5	33,8
	8	33,8
10	12	33,9
	14	33,8

(*) Exprimées en $\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW

V. Analyse du rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$

15 On a déterminé sur un échantillon d'acétanilide un rapport isotopique $^{14}\text{N}^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}_2$ de 0,7312 (Tableau 6) avec une reproductibilité correspondant à un écart de 0,0012 qui permet une détermination correcte de la teneur en azote dans les composés organiques simultanément avec l'oxygène 18.

20 Tableau 6 : Reproductibilité du rapport isotopique $^{14}\text{N}^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}_2$ du pic d'élution de l'azote lors de la pyrolyse d'acétanilide (prise d'essai ~ 8 mg).

	Essai	Valeurs mesurées (I_{29} / I_{30})
25	1	0,7309
	2	0,7302
	3	0,7325
	4	0,7303
30	5	0,7321
	moyenne	0,7312
	$\pm \sigma$	0,0010

BIBLIOGRAPHIE

1. CRAIG H., Isotopic Variation in Meteoritic Water - Science (Washington DC) 133, 1702-1703 (1961)
- 5
2. EPSTEIN S. Variation of ^{18}O / ^{16}O Ratio of Fresh Waters and Ice in Nuclear Processes in Geologic Settings - Natl. Acad. Sci. USA Publ. 400 20 Chapter IV (1956)
- 10
3. EPSTEIN S., BUCHSBAUM H.A., LOWENSTAUM H.C., UREY Revised Carbonates Water Isotopic Temperature Scales - Bull. Geol. Soc. Am. 64, 1315-1320 (1953)
- 15
4. EPSTEIN S., THOMPSON P., YAPP C.J. Oxygen and Hydrogen Isotopic Ratios in Plant Cellulose - Science (Washington DC) 198, 1209 (1977)
- 5.
- DONNER L.W., AJIE H.O., STERNBERG L DA S.L., MILBURN J.M., DE NIRO M.J. and HICKS K.B. Detecting Sugar Beet Syrups in Orange Juice by D/H and ^{18}O / ^{16}O Analysis of Sucrose - J. Agric. Food Chem. 35, 610-612 (1987)
- 20
6. EPSTEIN S., MAYEDA T. Variation of ^{18}O Content of Waters from Natural Sources - Geoch. Cosmochim. Acta 4, 213-244 (1950)
- 25
7. Mc CREA J.M. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature - Scale Jour. Chem. Phys. 18, 849-857 (1950)
8. FONTES J.C., MARCE A., LETOLLE R. Analyse Isotopique de l'Oxygène en Géologie. Problèmes techniques - Rev. de Géogr. Phys. et de Géol. Dyn. VII, 123-133 (1965)
- 30
9. RITTENBERG D., PONTICORVO L A method for the Determination of Oxygen 18 Concentration of the Oxygen of Organic Compounds - Internat. J. Appl. Radiat. and Isot. 1, 208-214 (1956)

10. GRAY J., THOMPSON P. Climatic information from $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ Ratios of Cellulose in Tree Ring - Nature (London) 262, 481-482 (1976)

5 11. HARDCASTLE K.G., FRIEDMANN A method for Oxygen Isotope Analysis of Organic Matter - Geophys. Res. Lett. 1, 165-167 (1974)

12. SANTRICK J., HAYES J.M. Adaptation of the Unterzaucher Procedure for Determination of Oxygen 18 in Organic Substances - Anal. Chem. 59, 199-227 (1987)

10 13. GOUVERNEUR P., SCHREUDERS M., DEGENS P.N. - Anal. Chim. Acta 5, 293-312 (1951)

REVENDICATIONS

1. Méthode de mesure de la teneur en ^{18}O et/ou en ^{15}N d'une substance chimique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote, caractérisée
5 en ce qu'elle comporte les étapes suivantes :

a) on effectue la pyrolyse de ladite substance en présence de carbone,

10 b) on effectue la séparation des différents gaz de pyrolyse, notamment de CO et/ou N_2 , et

c) on détermine le rapport isotopique entre $^{12}\text{C} \ 18\text{O}$ et $^{12}\text{C} \ 16\text{O}$ et/ou respectivement $^{14}\text{N} \ 15\text{N}$ et $^{14}\text{N} \ 14\text{N}$ en mesurant les intensités des ions de masse 28 ($^{12}\text{C} \ 16\text{O}$) et 30 ($^{12}\text{C} \ 18\text{O}$) ou 29 ($^{14}\text{N} \ 15\text{N}$) et 28 ($^{14}\text{N} \ 14\text{N}$) dans un spectromètre de masse dans lequel on a introduit
15 ledit gaz CO et/ou respectivement N_2 de pyrolyse et un gaz CO et/ou respectivement N_2 de référence dont on connaît la teneur en ^{18}O et/ou respectivement ^{15}N .

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'à l'étape
20 a) on effectue une pyrolyse dans un dispositif de pyrolyse (1) comportant un tube de pyrolyse (2) en graphite, à une température où le gaz CO_2 est transformé en CO.

3. Méthode selon la revendication 2, caractérisée en ce que le tube
25 de pyrolyse est en carbone vitrifié et contient de la poudre de carbone et la température de pyrolyse est d'au moins 1200°C en l'absence de catalyseur.

4. Méthode selon la revendication 2, caractérisée en ce que le tube
30 de pyrolyse est en carbone, contient de la poudre de carbone nickelé et la température de pyrolyse est de 1100°C.

5. Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'on effectue à l'étape a), une pyrolyse dynamique sous flux d'hélium.
35

6. Appareillage utile pour la mise en oeuvre d'une méthode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend branchés en série :

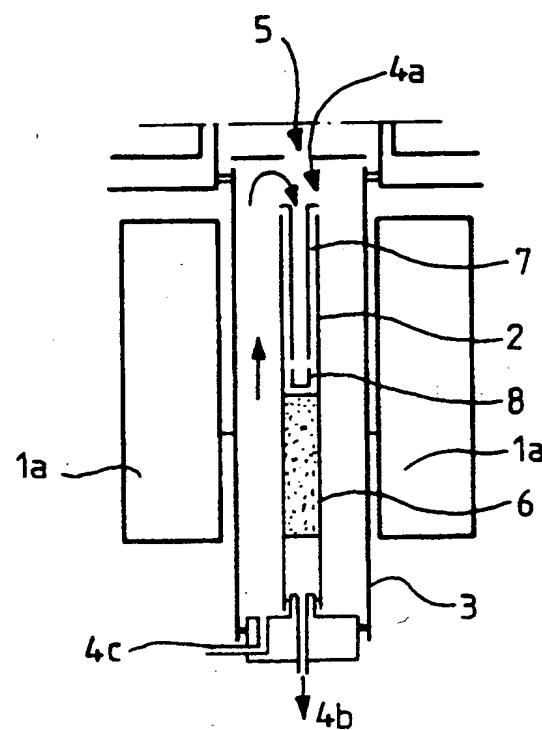
5 - un dispositif de pyrolyse dynamique sous flux d'hélium (1) ;
 - un dispositif de séparation des gaz de pyrolyse par chromatographie (9, 10),
 - un spectromètre de masse (12), et
 - un dispositif d'acquisition et de traitement de données des intensités des ions de masse 28, 29 et 30 (13).

10

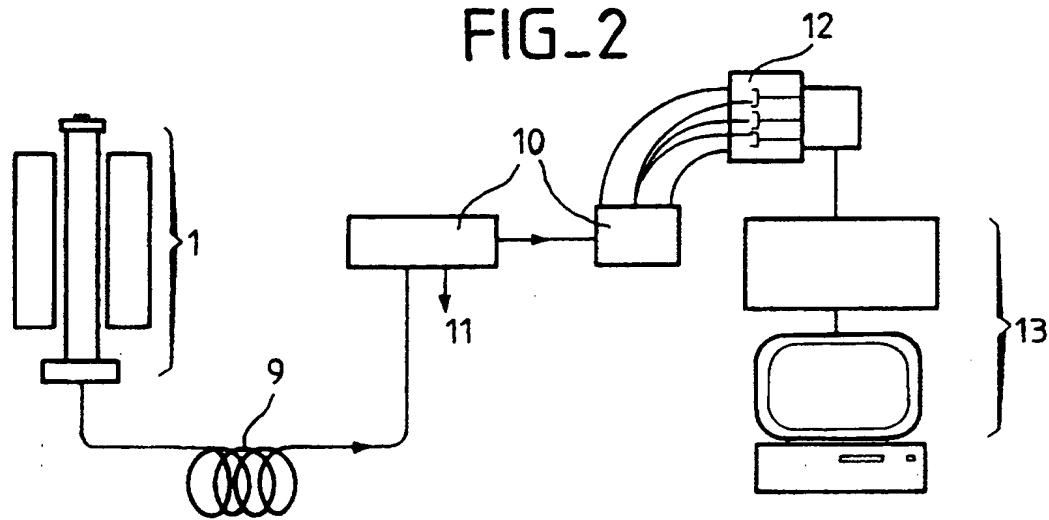
7. Dispositif de pyrolyse utile dans l'appareillage selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend un four tubulaire (1) contenant un tube de pyrolyse (2) en carbone contenant de la poudre de carbone (6), lequel est entouré par un tube de protection en céramique (3), et des moyens de circulation d'un courant d'hélium à l'intérieur dudit tube de pyrolyse et entre ledit tube de pyrolyse et ledit tube de protection en céramique.

1/3

FIG_1

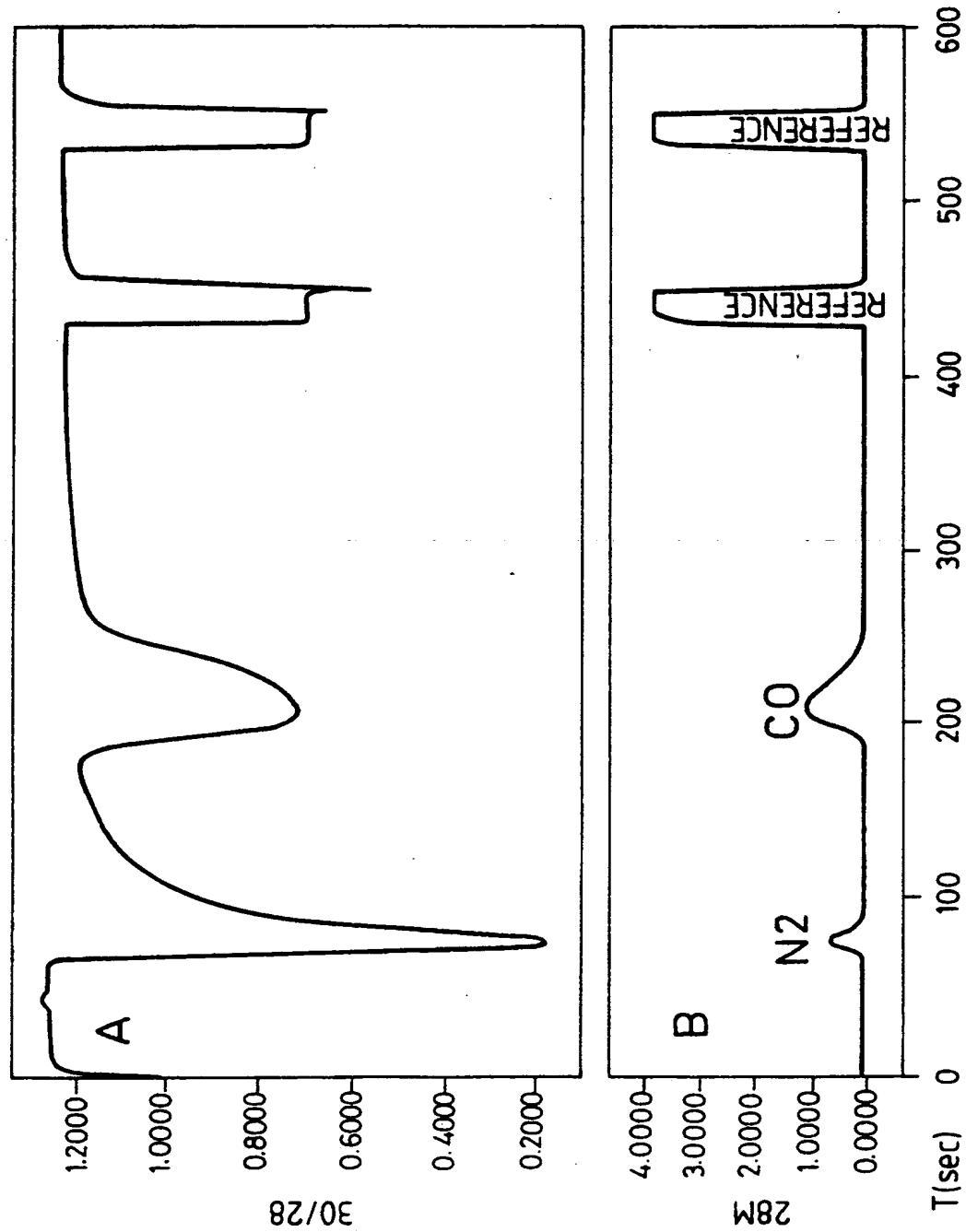


FIG_2



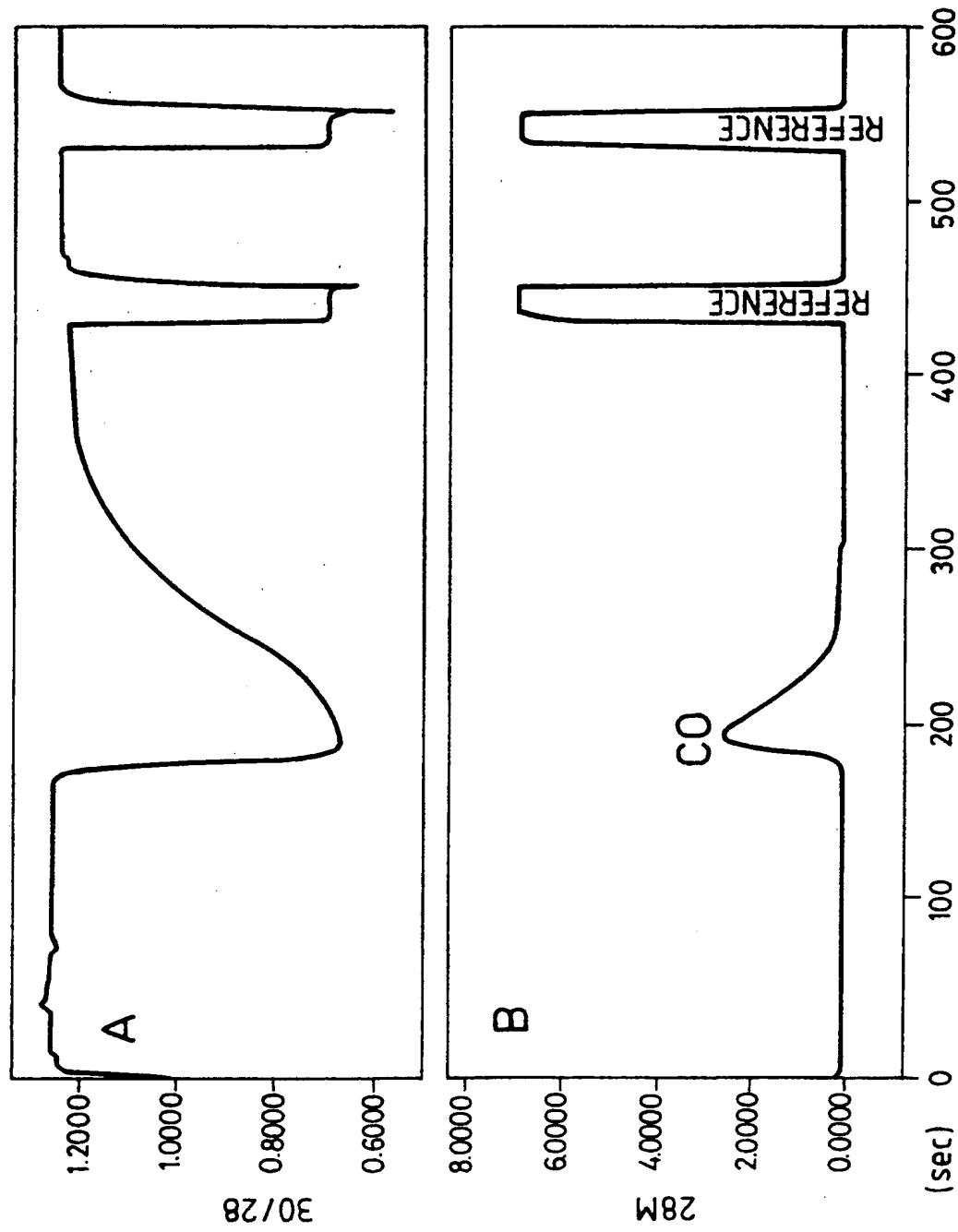
2/3

FIG_3



3/3

FIG_4



RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2734363

N° d'enregistrement
nationalFA 514080
FR 9505763

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 419 167 (VG INSTRUMENTS GROUP LIMITED) 27 Mars 1991 * le document en entier *	1,3,5,6
Y	---	2,4,7
Y	GB-A-2 184 235 (DORYOKURO KAKUNENRYO KAIHATSU JIGYODAN) 17 Juin 1987 * le document en entier *	2
Y	---	
Y	FR-A-1 585 715 (WALISCH, WALTER) 30 Janvier 1970 * le document en entier *	4
Y	---	
Y	US-A-3 972 682 (STEPHENS ET AL.) 3 Août 1976 * le document en entier *	7
A	---	
A	EP-A-0 306 333 (VG INSTRUMENTS GROUP LIMITED) 8 Mars 1989 * le document en entier *	1-7
A	---	
A	US-A-5 012 052 (HAYES) 30 Avril 1991 * le document en entier *	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		B01D G01N H01J
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
EPO FORM 1501.02 (P04C1)	4 Mars 1996	Bosma, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		D : cité dans la demande
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant